

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

REC'D 25 MAY 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 17 646.2

**Anmeldetag:** 17. April 2003

**Anmelder/Inhaber:** Cognis Deutschland GmbH & Co KG, Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Strahlungshärtbare Massen

**IPC:** C 09 D 133/08

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. November 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

**BEST AVAILABLE COPY Stark**

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## **Patentanmeldung**

**C 2632**

### **„Strahlungshärtbare Massen“**

---

#### **Gebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft Gemische von Acryl- oder Methacrylverbindungen enthaltend 1 bis 35 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew. -% Epoxid(meth)acrylate, bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacryl-Verbindungen, wobei das Gemisch erhältlich ist durch ein Verfahren mit den Verfahrensschritten: a) Veresterung von Hydroxylverbindungen mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und c) anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts von a). Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der genannten Gemische und die Verwendung der genannten Gemische als strahlungshärtbare Massen.

#### **Stand der Technik**

EP-B-279303 offenbart strahlungshärtbare Acrylate, die erhältlich sind durch gleichzeitige Umsetzung von a) 1 Äquivalent eines 2-bis 6-wertigen oxalkylierten Alkohols mit b) 0,05 bis 1 Äquivalent einer 2- bis 4-wertigen Carbonsäure oder deren Anhydrid und c) 0,1 bis 1,5 Äquivalenten Acrylsäure und/oder Methacrylsäure sowie Umsetzung

der überschüssigen Carboxylgruppen mit der äquivalenten Menge einer Epoxidverbindung.

EP-A-921168 offenbart Gemische von Acryl- oder Methacrylverbindungen, enthaltend 40 bis 95 Gew. -% Epoxid(meth)acrylate, bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacrylverbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß die Gemische erhältlich sind durch ein Verfahren mit den – sukzessive durchgeführten - Verfahrensschritten a) Veresterung von Hydroxylverbindungen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure oder Methacrylsäure und c) anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts von a).

### Beschreibung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, strahlungshärtbare Massen auf Basis eines Gemischs von Acryl- oder Methacrylverbindungen bereitzustellen. Diese Massen sollten lagerstabil sein, gut handhabbar sein – in diesem Zusammenhang insbesondere eine möglichst geringe Viskosität aufweisen und bei 20 °C gießbar sein – und ferner Beschichtungen mit hoher Härte und guter Elastizität ergeben. Sie sollten ferner mit bei 20 °C flüssigen Mattierungsmitteln kompatibel sein. Eine weitere Aufgabe war es, ein Verfahren zur Herstellung solcher Massen bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung sind zunächst Gemische von Acryl- oder Methacrylverbindungen, enthaltend - bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacrylverbindungen - 1 bis 35 Gew.-% Epoxid(meth)acrylate, wobei das Gemisch erhältlich ist durch ein Verfahren mit den sukzessiv durchzuführenden Verfahrensschritten: a) Veresterung von Hydroxylverbindungen (I) mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und c)

anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts aus Schritt a).

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Menge der in dem Gemisch enthaltenen Epoxid(meth)acrylate 5 bis 25 Gew.-%, wobei eine Menge im Bereich von etwa 20 Gew.-% ganz besonders bevorzugt ist.

#### Schritt a)

Die im Veresterungsschritt a) einzusetzenden Verbindungen (I) sind Hydroxylverbindungen. Diese enthalten per definitionem mindestens eine, vorzugsweise zwei oder mehr OH-Gruppen pro Molekül. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man in Schritt a) als Hydroxylverbindungen (I) Umsetzungsprodukte von Polyolen mit alpha-omega-Dicarbonsäuren ein. Bevorzugt werden hier alpha-omega-Dicarbonsäuren mit insgesamt 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere Adipinsäure. Besonders geeignete Polyole sind dabei beispielsweise Glycerin und Trimethylolpropan und insbesondere Anlagerungsprodukte von 1 bis 10 mol Ethylenoxid an Glycerin und/oder Trimethylolpropan. Ganz besonders bevorzugt als Hydroxylverbindung (I) ist ein Umsetzungsprodukt von 2 mol eines Anlagerungsproduktes von TMP-3EO und 1 mol Adipinsäure, wobei unter TMP-3EO ein Anlagerungsprodukt von 3 mol Ethylenoxid an 1 mol Trimethylolpropan verstanden wird.

Die Veresterung in Schritt a), also die Umsetzung von Hydroxylverbindungen (I) und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure kann in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden.

Die Veresterung in Schritt a) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Polymerisationssinhibitors wie beispielsweise Hydrochinonmonomethylester durchgeführt. Vorzugsweise wird die Veresterung in Schritt a) darüber hinaus in Gegenwart eines Entfärbungsmittels wie Hypophosphorige Säure durchgeführt.

Die Veresterung in Schritt a) wird so durchgeführt, dass die Menge der eingesetzten Acryl- und/oder Methacrylsäure so bemessen ist, dass sie ausreicht, alle freien OH-Gruppen der Hydroxylverbindung (I) zu verestern. In einer bevorzugten Ausführungsform werden hierzu Acryl- und/oder Methacrylsäure im Überschuß eingesetzt, so dass einerseits nach der Veresterungsreaktion a) alle OH-Gruppen der Hydroxylverbindung (I) in veresterter Form vorliegen, andererseits noch überschüssige Acryl- und/oder Methacrylsäure vorliegt. Bei dieser Variante kann gegebenenfalls auf das Zudosieren weiterer Acryl- und/oder Methacrylsäure im optionalen Schritt b) verzichtet werden.

Die Veresterung des Schrittes a) kann in Substanz (lösemittelfrei) oder in einem Lösemittel erfolgen. Die Veresterung kann unter azeotropen Bedingungen bei erhöhter Temperatur erfolgen, im allgemeinen bei 40 bis 120°C, vorzugsweise bei 70 bis 115°C, wobei sich als Schleppmittel zur Entfernung des Reaktionswassers Kohlenwasserstoffe, wie aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Gemische derselben, vorzugsweise solche mit einem Siedebereich zwischen 70 und 120°C, als besonders geeignet erwiesen haben. Geeignete aliphatische Kohlenwasserstoffe sind etwa Hexan und seine Isomeren sowie Kohlenwasserstoffgemische mit Siedebereich zwischen 60 und 95°C. Besonders bevorzugte Schleppmittel sind Cyclohexan, Methylcyclohexan und Toluol. Die Menge des zugesetzten Kohlenwasserstoffs ist unkritisch; je nach verwendeter Apparatur kann die zugesetzte Gewichtsmenge zwischen der 0,1- und 2fachen Menge des Reaktionsgemisches aus (Meth)acrylsäure und Hydroxylverbindung (I) variieren. Besonders vorteilhaft ist ein Verhältnis Reaktionsgemisch zu Kohlenwasserstoff von 1 : 0,20 bis 1 : 0,8.

Das im Zuge der Veresterung in Schritt a) gebildete Reaktionswasser wird vorzugsweise azeotrop entfernt.

Nach der Veresterung des Schrittes a) kann das Lösungsmittel, z.B. der Kohlenwasserstoff, aus dem Reaktionsgemisch destillativ, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, entfernt werden. Der Veresterungskatalysator kann gewünschtenfalls in geeig-

neter Weise neutralisiert werden, z.B. durch Zusatz von tertiären Aminen oder Alkalihydroxiden.

#### Schritt b)

Schritt b) ist wie bereits gesagt optional. Ob und wieviel Acryl- bzw. Methacrylsäure in Schritt b) zudosiert wird, hängt davon ab, in welcher Menge man Acryl- bzw. Methacrylsäure in Schritt a) eingesetzt hat und welche Menge an Epoxid(meth)acrylat man im Endprodukt – also nach Abschluß des Schrittes c) – einstellen möchte.

#### Schritt c)

Schritt c) stellt eine Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts aus Schritt a) dar. Die Umsetzung wird dabei so geführt, dass die vorhandene Acrylsäure und/oder Methacrylsäure praktisch vollständig verbraucht wird. Die hierbei einzusetzende Menge an Epoxiden lässt sich in einfacher und dem Fachmann vertrauter Weise aus der Säurezahl des Gemisches von Veresterungsprodukt aus Schritt a) und der vorhandenen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure berechnen.

Vorzugsweise wird Schritt c) in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Geeignete Neutralisationskatalysatoren sind insbesondere saure oder basische Verbindungen sowie Verbindungen, die Zinn oder Chrom enthalten. Als saure Katalysatoren werden die Sauerstoffsäuren der Elemente der 6. Hauptgruppe des Periodensystems sowie ihre organischen Derivate bevorzugt. Besonders bevorzugt werden Schwefelsäure und p-Toluolsulfonsäure. Als basische Katalysatoren werden Stickstoff oder Phosphor enthaltende Verbindungen bevorzugt. Besonders bevorzugt werden tertiäre Amine wie z.B. Triethylamin, Tributylamin und Triethanolamin sowie Phosphine wie z.B. Triphenylphosphin. In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung wird als Katalysator in Schritt c) derselbe Katalysator eingesetzt wie für die Veresterung in Schritt a). Der Katalysator wird insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vor-

zugsweise 0,3 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-% - bezogen auf die gesamte Mischung, die in Schritt c) eingesetzt wird – eingesetzt.

Als Epoxide werden in Schritt c) Verbindungen mit 1 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3, insbesondere 2 Epoxidgruppen pro Molekül bevorzugt. Das Molekulargewicht derartiger Verbindungen liegt vorzugsweise unter 2000 g/Mol, insbesondere unter 1100 g/Mol, und besonders bevorzugt unter 500 g/Mol. Geeignet sind insbesondere Epoxide mit einer aromatischen Gruppe, vorzugsweise einer Diphenylgruppe.

Als Epoxide kommen beispielsweise epoxidierte Olefine, Glycidylester von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren oder Glycidylether aliphatischer oder aromatischer Polyole in Betracht. Derartige Produkte werden im Handel in großer Zahl angeboten. Besonders bevorzugt sind Polyglycidylverbindungen von Bisphenol A und Glycidylether mehrfunktioneller Alkohole, z.B. des Butandiols, des Glycerins und des Pentaerythrits.

Besonders bevorzugt sind Diepoxide, also Verbindungen, die zwei Oxiranringe (Epoxidgruppen) pro Molekül enthalten. Beispiele hierfür sind:

- 4-Vinyl-1-cyclohexendieoxid,
- 1,4 Cyclohexan dimethanol diglycidylether,
- 1,4 Butandiol diglycidylether, Neopentylglykoldiglycidylether,
- 3-(Bis(glycidyloxymethyl)methoxy)- 1,2-propandiol
- Diglycidyl 1,2,3,6-Tetrahydrophthalat
- 3, 4 Epoxycyclohexyl methyl-3,4 epoxy-cyclohexan carboxylat
- 3, 4 Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl 3,4-6-methylcyclohexancarboxylat
- Diglycidyl-1,2, cyclohexan dicarboxylat
- Bis (3,4-Epoxycyclohexylmethyl)adipat
- 2, -(3,4-Epoxycyclohexyl-5,5 spiro-3,4-epoxy)cyclohexan-meta dioxan
- Bisphenol-A-diglycidylether

- Bisphenol-F-diglycidylether
- Bisphenol-H-diglycidylether

Die genannten Diglycidylether auf Basis von Bisphenol A und Bisphenol F sind dabei besonders bevorzugt.

Gewünschtenfalls kann dem Endprodukt ein Inhibitor zugesetzt werden. Dies kann sowohl vor oder nach Durchführung der Stufe c) geschehen.

### Verfahren

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen von Acryl- oder Methacrylverbindungen enthaltend - bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacryl-Verbindungen - 1 bis 35 Gew.-% Epoxid(meth)acrylate, wobei das Gemisch erhalten wird, indem man sukzessive folgende Schritte durchführt: a) Veresterung von Hydroxylverbindungen (I) mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und c) anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts aus Schritt a).

Im Hinblick auf die einzelnen Schritte bzw. Parameter des Verfahrens sowie bevorzugten Ausführungsformen gilt das oben bereits Ausgeführte.

### Verwendung

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der wie oben beschrieben erhältlichen Gemische als strahlungshärtbare Massen für Beschichtungssysteme wie Lacke, Beschichtungsmassen und dergleichen.

In einer Ausführungsform wird den oben beschriebenen erfindungsgemäß hergestellten Gemischen im Hinblick auf ihre Verwendung als strahlungshärtbare Massen für Be-



schichtungssysteme – bezogen auf die Gesamtheit der Gemische - 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Dimerdiol(meth)acrylate mit einem Veresterungsgrad von mindestens 50% zudosiert. Die unter Verwendung dieser modifizierten Gemische hergestellten Beschichtungssysteme zeichnen sich durch ausgezeichnete Mattierungseffekte aus.

Im Hinblick auf den technischen Begriff der Mattierung gilt auf dem hier in Rede stehenden Fachgebiet folgendes: Für bestimmte Anwendungsgebiete ist es erforderlich, Beschichtungsmittel bereitzustellen, die nach Applikation und Härtung im Glanzgrad reduzierte Oberflächen ergeben. Um dieses Ziel zu erreichen, werden gemäß dem Stand der Technik Substanzen eingesetzt, die den Effekt haben, bei Verwendung in Lacksystemen den Oberflächenglanz des gehärteten Lacks mehr oder minder stark herabzusetzen. Derartige Substanzen bezeichnet der Fachmann als Mattierungsmittel. Mattierungsmittel sind demnach Substanzen, die als Additive eingesetzt werden, um den Oberflächenglanz von ausgehärteten Lacken bzw. Beschichtungen zu reduzieren. In diesem in der Fachwelt üblichen Sinne wird der Ausdruck Mattierungsmittel auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung gebraucht.

Die genannten Dimerdiol(meth)acrylate stellen Mattierungsmittel dar, welche bei 20 °C von flüssiger Konsistenz sind. Im Hinblick auf die Handhabbarkeit und Einarbeitbarkeit in Beschichtungssysteme stellen diese Dimerdiol(meth)acrylate einen wesentlichen Vorteil im Vergleich zu den üblichen Mattierungsmitteln, die bei 20 °C von fester Konsistenz sind, dar. Insbesondere bewirken Dimerdiol(meth)acrylate keinen Viskositätsanstieg der damit ausgerüsteten Beschichtungssysteme. Ferner lassen sich mit Dimerdiol(meth)acrylaten problemlos auch verhältnismäßig dicke Lackschichten mattieren.

Unter Dimerdiol(meth)acrylaten werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Ester von Dimerdiol und Acryl- und/oder Methacrylsäure verstanden. Dabei kann das den Dimerdiol(meth)acrylaten zu Grunde liegende Dimerdiol als solches oder in techni-

scher Qualität vorliegen. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Dimerdiol(meth)acrylate weisen wie bereits gesagt einen Veresterungsgrad von mindestens 50% auf. Vorzugsweise beträgt der Veresterungsgrad mindestens 80% und insbesondere mindestens 92%. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt der Veresterungsgrad 100%; hier handelt es sich um Vollester, also Dimerdiol-di(meth)acrylate. Der Eindeutigkeit halber sei festgestellt, dass ein Veresterungsgrad von x% bedeutet, dass, wenn man 1 mol Dimerdiol zur Herstellung eines Dimerdiol(meth)acrylats einsetzt, x% aller darin befindlichen OH-Gruppen in veresterter Form vorliegen.

Dimerdiol(meth)acrylate lassen sich beispielsweise durch Veresterung von Dimerdiolen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen von Acryl- und Methacrylsäure erhalten. Die Dimerdirole lassen sich dabei als solche oder in technischer Qualität (siehe unten) einsetzen.

Dimerdirole sind seit langem bekannte und im Handel erhältliche Verbindungen, die beispielsweise durch Reduktion von Dimerfettsäureestern gewonnen werden. Die diesen Dimerfettsäureestern zu Grunde liegenden Dimerfettsäuren sind Carbonsäuren, die durch Oligomerisierung ungesättigter Carbonsäuren, in der Regel Fettsäuren wie Ölsäure, Linolsäure, Erucasäure und dergleichen, zugänglich sind. Üblicherweise erfolgt die Oligomerisierung bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators aus etwa Tonerde. Die dabei erhaltenen Substanzen - Dimerfettsäuren technischer Qualität - stellen Gemische dar, wobei die Dimerisierungsprodukte überwiegen. Jedoch sind auch geringe Anteile an Monomeren (sogenannten Monomerfettsäuren) sowie an höheren Oligomeren, insbesondere an sogenannten Trimerfettsäuren, enthalten. Dimerfettsäuren sind handelsübliche Produkte und werden in verschiedenen Zusammensetzungen und Qualitäten angeboten. Zu Dimerfettsäuren existiert eine reichhaltige Literatur. Beispielhaft seien hier folgende Artikel zitiert: **Fette & Öle 26 (1994), Seiten 47-51; Speciality Chemicals 1984 (Mai-Heft), Seiten 17,18, 22-24.** Dimerdirole sind in der Fachwelt gut bekannt. Beispielhaft sei hierzu auf einen jüngeren Artikel verwie-

sen, in dem unter anderem Herstellung, Struktur und Chemie der Dimerdiole behandelt werden: **Fat Sci. Technol. 95 (1993) Nr.3, Seiten 91 - 94**. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind diejenigen Dimerdiole als Rohstoffe zur Herstellung von Dimerdiol(meth)acrylaten bevorzugt, die einen Dimergehalt von mindestens 70% und insbesondere 90% aufweisen und bei denen die Zahl der C-Atome pro Dimerdiolmolekül überwiegend im Bereich von 36 bis 44 liegt.

Die Verwendung der genannten Mischungen von nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Gemische und den Dimerdiol(meth)acrylaten für Beschichtungssysteme ist an sich nicht auf bestimmte Substrate beschränkt, Beispiele geeigneter Substrate (d.h. zu beschichtender Materialien) sind beispielsweise Glas, Metall, Holz, Papier, Keramik, Kunststoff beobachtet. Glas ist dabei als Substrat besonders bevorzugt.

## Beispiele

---

### Beispiel 1: Herstellung einer Hydroxylverbindung

(Vorprodukt)

500,0 g (1,81 mol) eines Anlagerungsproduktes von 3 mol Ethylenoxid an 1 mol Trimethylolpropan wurden mit 133,0 g (0,91 mol) Adipinsäure in Gegenwart von 12,2 g Methansulfonsäure umgesetzt.

### Beispiel 2

(erfindungsgemäß)

Die in Beispiel 1 erhaltene Hydroxylverbindung wurde in Gegenwart des darin enthaltenen Katalysators sowie 12,2 g einer 50 prozentigen wäßrigen Lösung von Hypophosphoriger Säure und 1,2 g (900 ppm) Hydrochinonmonomethylether mit 432 g (6,0 mol) Acrylsäure zu einem Polyesteracrylat umgesetzt.

Durch das Reaktionsgefäß wurde ein Luftstrom hindurchgeleitet, durch den der Inhibitor aktiviert wurde. Die Reaktion verlief für 23 Stunden bei 80 °C. Im Zuge der Reaktion wurde gebildetes Reaktionswasser zusammen mit 66,2 g nicht umgesetzter Acrylsäure abdestilliert. Es wurde ein Zwischenprodukt mit einer Säurezahl von 56 mg KOH/g erhalten. Zu der Reaktionsmischung enthaltend das genannte Zwischenprodukt und weitere noch nicht umgesetzte Acrylsäure wurden 264,6 g (0,72 mol) Bisphenol-A-Diglycidylether zudosiert und nach Zugabe von 24,5 g Triethylamin (Katalysator) 7 Stunden bei 90 °C umgesetzt.

### Beispiel 3

In das gemäß Beispiel 2 erhaltene Produkt wurden 50,0 g Dimerdioldiacrylat eingerührt und homogen verteilt. Der auf diese Weise hergestellte Lack wurde in einer Schichtdicke von 100 µm auf einer Glasplatte aufgetragen und mittels UV-Licht gehärtet. Die so erhaltene Beschichtung zeigte einen ausgezeichneten Mattierungseffekt.

## Patentansprüche

---

1. Gemische von Acryl- oder Methacrylverbindungen, enthaltend - bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacryl-Verbindungen - 1 bis 35 Gew.-% Epoxid(meth)acrylate, wobei das Gemisch erhältlich ist durch ein Verfahren mit den sukzessiv durchzuführenden Verfahrensschritten: a) Veresterung von Hydroxylverbindungen (I) mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und c) anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts aus Schritt a).
2. Gemische nach Anspruch 1, wobei man in Schritt a) als Hydroxylverbindungen Umsetzungsprodukte von Polyolen mit alpha-omega-Dicarbonsäuren einsetzt.
3. Gemische nach Anspruch 1, wobei man in Schritt a) als Hydroxylverbindungen Umsetzungsprodukte von Anlagerungsprodukten von 1 bis 10 mol Ethylenoxid an Glycerin und/oder Trimethylolpropan mit alpha-omega-Dicarbonsäuren einsetzt.
4. Gemische nach Anspruch 1, wobei man in Schritt a) als Hydroxylverbindungen Umsetzungsprodukte von Anlagerungsprodukten von 1 bis 10 mol Ethylenoxid an Glycerin und/oder Trimethylolpropan mit Adipinsäure einsetzt.
5. Verfahren zur Herstellung von Gemischen von Acryl- oder Methacrylverbindungen enthaltend - bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacryl-Verbindungen - 1 bis 35 Gew.-% Epoxid(meth)acrylate, wobei das Gemisch erhalten wird, indem man sukzessive folgende Schritte durchführt: a) Veresterung von Hydroxylverbindungen (I) mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und c) anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts aus Schritt a).
6. Verwendung der Gemische gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als strahlungshärtbare Massen für Beschichtungssysteme wie Lacke, Beschichtungsmassen und dergleichen.

7. Verwendung von Zusammensetzungen aus Gemischen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 und 0,01 bis 20 Gew.-%, – bezogen auf die Gesamtheit dieser Gemische - eines oder mehrerer Dimerdiol(meth)acrylate mit einem Veresterungsgrad von mindestens 50% als strahlungshärtbare Massen für Beschichtungssysteme wie Lacke, Beschichtungsmassen und dergleichen.

### **Zusammenfassung**

---

Gemische von Acryl- oder Methacrylverbindungen, enthaltend - bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacryl-Verbindungen - 1 bis 35 Gew.-% Epoxid(meth)acrylate, wobei das Gemisch erhältlich ist durch ein Verfahren mit den sukzessiv durchzuführenden Verfahrensschritten: a) Veresterung von Hydroxylverbindungen (I) mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und c) anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts aus Schritt a), eignen sich als strahlungshärtbare Massen für Beschichtungssysteme wie Lacke, Beschichtungsmassen und dergleichen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**